

综 述

壳聚糖的膜性质及其在果蔬保鲜方面的应用研究进展

周 挺 陈 洁 夏文水

(江南大学食品学院, 无锡 214036)

摘 要 综述了壳聚糖的成膜性及其在食品保鲜方面的应用研究进展, 讨论了壳聚糖的结构包括分子量、脱乙酰化度以及衍生化反应与交联反应对膜性质的影响。壳聚糖膜的组分包括酸的种类和浓度、增塑剂的种类和浓度与其他高分子材料复合等对膜性质的影响。介绍了壳聚糖对果蔬的涂膜保鲜效果。本文对开发壳聚糖在果蔬防腐保鲜方面的应用具有理论指导意义。

关键词 壳聚糖 膜 通透性 保鲜

Abstract This paper reviewed the membrane forming ability of chitosan and the development of the application of chitosan on food preservation. The effects of molecular weight, deacetylation degree and modification reaction on the properties of chitosan membrane were discussed in details. The effects of compositions of chitosan membrane such as acid varieties and dosage, plasticizer varieties and dosage and the use of other polysaccharides on the properties of membrane were summarized. The preservation effects of chitosan on the fruits and vegetables were studied. The results showed that the prospect of chitosan application on food preservation were good.

Key words chitosan; film; permeability; preservation

壳聚糖(chitosan)是由大部分氨基葡萄糖和少量N-乙酰氨基葡萄糖通过 β -1, 4-糖苷键连接起来的直链多糖, 通常是从虾、蟹、昆虫外壳或真菌细胞壁中提取甲壳素(chitin)经脱乙酰化反应后而得到。由于甲壳素不溶于水和普通有机溶剂, 使应用受到限制。而壳聚糖因含有游离氨基, 可溶于大多数有机酸中, 因而在实际应用中广泛使用。壳聚糖具有许多优良的功能性质和潜在的应用价值。其中一个引人关注的特性就是成膜性。近年来, 壳聚糖作为一种优良膜材料, 越来越受到人们的重视^[1]。壳聚糖膜的研究涉及膜分离、可食膜、生物可降解膜、医用膜、涂膜保鲜等。壳聚糖的成膜性质已应用在纺织、印染、造纸、医药、食品等工业领域。尤其是壳聚糖除了成膜性外, 还有抗菌防腐作用^[2], 这两种独特性质使他在食品工业中作为果蔬的涂膜保鲜显示广阔的应用前景。

1 壳聚糖的结构对膜性质的影响

壳聚糖的脱乙酰化度会影响其膜性质, chen等^[3]的研究结果显示壳聚糖分子的脱乙酰化度越高, 其膜的溶胀性(溶胀性指将膜浸入水中24h后的重量与膜厚重的差值与膜厚重之比)越低。壳聚糖分子的脱乙酰度也影响其膜的抗拉强度, 采用脱乙酰化度分别为80%、90%、100%的壳聚糖制备的膜, 在潮湿状态下其拉伸强度分别为250, 430, 540dyne/cm左右。Chen等认为壳聚糖的脱乙酰化度之所以影响膜的性质, 是因为脱乙酰化度影响了壳聚糖分子的柔顺性, 由于高

脱乙酰化度的壳聚糖分子中存在更多的晶体结构, 因此分子刚性较强, 同时也阻碍其吸水。

壳聚糖的分子量对膜性质也有显著影响, 壳聚糖分子量越低, 其膜的抗拉强度也越低, 膜的通透性也越强。膜的这些性质与膜材料分子中无定形态区域的量有关, 壳聚糖分子量越大, 分子晶形结构也越多, 分子间高度缠结, 分子的柔顺性越差, 因此其抗拉强度越高, 同时膜的通透性也越差。^[4]

壳聚糖分子存在游离氨基和羟基, 以发生很多反应, 衍生化反应对于壳聚糖膜的性质也有显著影响。Hirano等对N-乙酰化和N-苄叉化的壳聚糖膜的透水率作了对比, 见表1。这些膜可以作超滤膜, 透过尿素、NaCl等和分子量小于2900的化合物, 但不能通过分子量为13000的细胞色素C^[5]。陈^[6]等对戊二醛交联的壳聚糖膜的透水、抗拉强度影响的研究结果显示, 随着交联度的提高, 膜的抗拉强度上升, 透水性下降。郑等采用环氧氯丙烷为交联剂对已溶胀的壳聚糖膜进行交联反应, 结果显示, 与交联反应前相比, 交联后膜的抗拉强度明显增加。^[5]

2 成膜材料的组成对膜性质的影响

纯的壳聚糖具有良好阻氧性, 但阻水汽性略差。壳聚糖膜的性质受pH、增塑剂和其它高分子材料以及膜的贮存时间的影响^[7]。Caner等(1998)^[8]研究认为, 膜的贮存时间对膜的水蒸汽通透系数无影响, 但随着贮存时间的延长, 膜的抗拉系数最初3周内明显

上升,随后逐渐下降,至第9周时,基本与最初的值接近。膜的长度则随着贮存时间的延长几乎呈直线下降。Butler等的研究与此结果类似。

表1 一些壳聚糖的N-衍生物膜的透水率^[5]

壳聚糖的N-衍生物膜	厚度 (μm)	透水率 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)	壳聚糖的N-衍生物膜	厚度 (μm)	透水率 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)
N-乙酰基	18~20	22.5×10^{-3}	N-己酰基	15	1.9×10^{-4}
	17~18	23.2×10^{-3}	N-辛酰基	30~35	4.3×10^{-4}
	19~21	23.6×10^{-3}	N-苯甲酰基	15~20	9.8×10^{-3}
	15~20	11.0×10^{-3}		35	8.0×10^{-3}
	30~60	10.0×10^{-3}	N-苯叉基	12~25	$3.4 \sim 4.4 \times 10^{-3}$
N-乙酰基	25~30	1.5×10^{-3}	壳聚糖	30~35	7.1×10^{-4}
N-丙酰基	30~50	9.8×10^{-3}	N,O-乙酰基	17~22	9.0×10^{-3}
N-丁酰基	20~30	6.4×10^{-3}		20~25	6.4×10^{-3}

增塑剂的浓度也明显影响膜的通透性和抗拉强度。以醋酸、丙酸和乳酸为增塑剂的膜,随着增塑剂浓度的上升,其氧气通透率明显上升^[8]。

酸的种类和用量对膜的性质也有影响。采用不同的酸,膜的透氧率有显著的不同。乳酸膜的透氧率最低、醋酸、丙酸其次,甲酸膜最高,透氧率的最高与最低值相差近100倍。但酸的种类对透水气性影响不明显。酸的量对膜的透氧有显著影响,随着各种酸用量的上升,透氧率均显著上升。酸用量对透水汽率则无显著影响^[8]。

Peter等^[9]研究了壳聚糖与果胶的复合膜的性质。他们认为将壳聚糖膜覆盖在果胶膜上将得到光滑亮泽的外表,在果胶膜的材料中以乳酸代替甘油作为增塑剂,将有效的降低霉菌的污染。果胶/壳聚糖复合膜具有良好的抗水性,这是由于在溶液中壳聚糖与果胶相遇合形成沉淀之故,这种复合膜的通透性和强度与单纯壳聚糖膜相比无显著影响。

3 壳聚糖在果蔬保鲜上的应用

水果蔬菜由于呼吸作用比较旺盛,如果保藏不善,很容易发生腐烂。据调查,国内一些果蔬的腐烂率高达25%~30%。因此,果蔬保鲜技术的研究有明显的社会效益和经济效益,是目前国内外研究的热点。目前,果蔬的保鲜方法主要有气调法、冷藏、药物处理和涂膜法等。由于涂膜保鲜具有简单易行、成本低等优点,便于在农副产品保藏中应用,正在受到国内外的广泛研究。

果蔬根据其呼吸强度的变化模型可以分为两大类,一类象番茄、芒果、苹果、猕猴桃等,在成熟过程中呼吸强度突然升高,上升到最大值(呼吸高峰),然后下降,这类果蔬称为呼吸跃变型果实,要延长这类果

蔬的储藏保鲜期,必须采用低温气调等方式,迫使呼吸高峰延迟出现,从而达到延长储藏寿命的目的;另一类如葡萄、柑橘、草莓、黄瓜、樱桃、菠萝等,在成熟过程中不发生呼吸跃变现象,称为非跃变型果实,这类果蔬的储藏,不存在控制呼吸高峰的问题,而在于降低呼吸强度。目前的研究表明,用壳聚糖在果蔬上涂膜后,所形成的膜有一定的隔氧性和阻水汽性,可调节果蔬生理代谢,对这两类果蔬都有良好的保鲜效果。

陈天等^[10]对壳聚糖常温保鲜猕猴桃的研究结果显示,采用壳聚糖涂膜能显著提高果实的保鲜期。作者将果实在壳聚糖水溶液中浸泡30s,取出后置通风处凉干,次日上午用聚乙烯薄膜袋密封包装后贮藏于瓦楞纸箱中,在室温下,空白样品的最长贮藏期为10~13d,而采用壳聚糖水溶液保鲜可延长至70~80d。空白样品猕猴桃在室温存放7~10d后,Vc、总糖含量和可溶性固形物含量均达到最高,进入果实最佳食用期;但用壳聚糖处理后的样品,室温存放30~60d后,进入果实最佳食用期。

猕猴桃涂膜保鲜时,壳聚糖的分子量对保鲜效果也有显著影响。不同分子量的壳聚糖对猕猴桃的保鲜效果研究显示,中粘度在100~300cp的壳聚糖比粘度在1000cp以上的壳聚糖保鲜效果好^[11]。

壳聚糖对番茄的保鲜研究结果显示,壳聚糖能显著减缓番茄的转色,同时,也能有利于保持果实的硬度。采用1%和2%的壳聚糖处理的番茄在20℃储藏22d后,果实色泽指数(规定绿色为1,红色为2)分别是4.3和3.3,而对照为5.6;储藏28d后,2%处理的果实硬度显著大于对照,而1%壳聚糖处理却无明显效果^[12]。

壳聚糖用于苹果的保鲜研究表明,涂膜能阻碍苹果储藏期间维生素C的下降,能降低苹果的呼吸强度并影响其呼吸途径和呼吸底物和减少采后苹果细胞的膜脂过氧化等。郑学勤等用多种壳聚糖衍生物处理苹果,冷藏100d后,各处理组中维生素C含量均高于对照;胡文玉等的研究结果显示,苹果在储藏过程中,壳聚糖处理不仅能降低呼吸作用,而且使果实糖酵解-三羧酸循环(EMP-TCA途径)在总呼吸中所占的比例比对照稍低,而磷酸戊糖途径(HMP途径)比对照稍高,储藏期间苹果的呼吸熵逐渐增加,但壳聚糖处理的果实增加得较慢,说明其呼吸底物自身的氧化性较小;另外,壳聚糖处理的苹果的脂肪氧合酶(LOX)活力和酶产物丙二醛(MAD)的含量都小于对照,细胞通透性也小于对照,这说明,壳聚糖处理能减少采后果实细胞的膜脂过氧化^[12]。

草莓是一种极难保鲜的水果,草莓因表皮易受

损, 极易感染灰葡萄霉菌等真菌而极难保鲜。壳聚糖由于具有良好的成膜性和防腐抗菌能力, 近年来有研究将壳聚糖用于草莓保鲜。Ghaath 等研究显示, 由 *B. Cinerea* 或 *R. Stoloniifer* 等引起的草莓腐败在涂了壳聚糖溶液后被显著抑制。可延长草莓的保鲜期^[10]。国内研究者对不同分子量壳聚糖的防腐效果研究结果显示, 分子量在 20 万左右和 1 万左右的防腐效果最佳。20 万分子量的壳聚糖浓度以 1% 为佳, 而 1 万左右为 2% 浓度为佳^[12]。

陈安和^[13]研究了壳聚糖对草莓中超氧化物歧化酶(SOD)活力和 Vc 含量的影响, 他将草莓用 1% 的壳聚糖溶液浸泡 1min 后储存在 4~8℃ 冰箱中, 定期测定样品中的 SOD 活力和 Vc 含量, 结果显示, 壳聚糖处理能明显阻止草莓储存期 SOD 活力和 Vc 含量的下降。SOD 在过氧化物酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)的共同作用下, 可以清除细胞自由基, 减少自由基对膜的损伤, 从而延缓细胞的衰老。

尹莲^[14]用含金属离子的壳聚糖涂膜剂研究葡萄的常温保鲜效果。结果表明, 含铜、钴、镍离子的壳聚糖膜可有效制止葡萄的腐烂率和鲜重损失, 保持感官品质, 延长存放期。

壳聚糖对柑橘的保鲜研究结果显示, 涂膜能有效阻碍柑橘储藏期间维生素 C 的下降、能减缓柑橘储藏期间酸含量和糖含量的下降, 从而达到保鲜的效果。研究显示, 2% 改性壳聚糖处理柑橘; 在 30℃ 储藏 33d 后, 果实中维生素 C 含量从原来的 14.3mg/100g 下降到 9.1mg/100g, 而对照从 14.2mg/100g 下降到 5.6mg/100g; 同时, 糖含量的下降也显著减缓^[2]。

壳聚糖膜可以阻断果实的蒸腾作用, 从而减少水分丧失及果实失重。Ghaath 等研究显示, 1.0% 和 1.5% 壳聚糖涂膜的黄瓜和青椒在 13℃ 或 20℃、RH85% 条件下储藏, 处理果实的失重率明显小于对照。陈宁生用 2% 壳聚糖处理黄瓜, 保鲜期达到 20d; 处理青椒可保存 25d, 甚至更长时间; 对苋菜、韭菜、青菜的实验也均有不同程度的保鲜作用^[12]。

综上所述, 壳聚糖及其衍生物在果蔬上的保鲜作用是比较明显的。壳聚糖的这种效果不仅仅是由于能在果蔬表面形成不同的半透膜, 对气体有选择通透性, 可调节果蔬采后生理代谢, 而且也是由于壳聚糖及其衍生物具有防腐抗菌能力, 以及可能诱导果实产生自身抗性, 包括活化植物细胞膜上的蛋白质激酶, 使细胞内的酶产生磷酸化反应提高酶的活性, 启动植物的防御系统并产生植物干扰素、酚类复合物等抗病物质, 对病原菌产生抑制作用, 同时也会促进植物木质化, 将病原菌隔绝, 使之无法侵犯植物体等。

另外, 壳聚糖还能通过对 LOX 和 SOD 的作用, 延缓细胞的衰老^[12]。

4 结论

以壳聚糖为主要原料的涂膜保鲜剂, 原料是天然的生物多糖, 安全、无毒, 可被生物降解, 不存在残留毒性问题; 在果实表面涂布后形成的膜由于具有一定的阻氧性和阻水汽性以及良好的抗张强度, 能调节果实采后的生理代谢; 同时, 壳聚糖及其降解产物具有一定的抗菌性能, 因此, 壳聚糖在食品的防腐保鲜方面展示出了很好的应用前景。相信随着对壳聚糖膜性质和应用的研究深入, 壳聚糖在我国农业产后急需解决果蔬保鲜方面发挥重要的作用。

参考文献

- 1 Urugami T. Preparation and characteristics of chitosan membranes chitin Handbook R. A. A muzzarelli and P. G Peter, eds. European chitin society, 1997, 451
- 2 夏文水, 张帆, 何新益. 甲壳低聚糖抗菌作用及其在食品保藏中的应用. 无锡轻工大学学报, 1998, 17(4): 10
- 3 Rong Huei Chen and Jean Huang Lin. Relationships between the chain flexibilities of chitosan molecules and the physical properties of their casted films. Carbohydrate Polymers, 1994(24): 41~46
- 4 Rong huei Chen and Homg-dar Hwa. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. Carbohydrate Polymers, 1996(29): 353-358
- 5 蒋挺大. 甲壳素和壳聚糖膜材料的研究进展. 膜科学与技术, 1995, 15(3): 20~25
- 6 陈洁, 吴海芳. 可降解膜研究. 无锡轻工大学学报, 2000(4): 35~37
- 7 Butler B. L., Vergano P. J. Testin R. F. etal. Mechanical barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. Journal of Science, 1996, 61(5): 953~955
- 8 Cancer C., Vergano P. J. and Wiles J. L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid plasticizer, and storage. Journal of Science, 1998, 63(6): 1049~1053
- 9 Peter D. Hoagland and Nicholas Parisi. Chitosan/Pectin Laminated Films. J. Agric. Food Chem, 1996(44): 1915~1919
- 10 陈天, 张皓冰, 叶秀莲. 壳聚糖常温保鲜猕猴桃的研究. 食品科学, 1991(142): 37~40
- 11 王刚, 范效琪, 徐亚铭等. 壳聚糖用于水果天然保鲜剂的研究. 基层中药杂志, 1992, 6(4): 35~37
- 12 陈安和. 几丁质对储存草莓中 SOD 活力和 Vc 含量的影响. 食品科学, 1994(7): 65~67
- 13 余歆, 周春华, 胡西琴. 几丁质/壳聚糖在果实储藏上的作用. 食品科学, 1999(8): 58~61
- 14 尹莲. 含金属离子的壳聚糖涂膜剂常温保鲜葡萄的研究. 食品科学, 1998, 19(9): 51~53